

## FILMY ADHESIVE AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP6172714

23

Publication date: 1994-06-21

Inventor(s): YOSHIDA TATSUHIRO; others: 02

Applicant(s):: SUMITOMO BAKELITE CO LTD

Requested Patent:  JP6172714

Application Number: JP19920325017 19921204

Priority Number(s):

IPC Classification: C09J7/00 ; C08G73/10 ; C08J5/12 ; C09J179/08

EC Classification:

Equivalents: JP3093062B2

### Abstract

PURPOSE: To obtain a filmy adhesive high in reliability of mutual compatibility of low water absorption, heat resistance and bonding workability and very little in the amt. of gaseous components evolved when heated, and hence useful as a microelectronics material, etc.

CONSTITUTION: This filming adhesive mainly comprises an org. solvent-soluble polyimide resin having the molecular ends capped with an acid anhydride or an arom. amide and/or a polyimide resin prep'd. by the reaction of an acid component composed of a mol of 4,4'-oxydiphtthalic dianhydride and b mol of 3,3',4,4'-biphenyltetra-carboxylic dianhydride with an amine component composed of c mol of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, d mol in total of 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene and dimethyl-phenylenediamine, and e mol of alpha,omega-bis(3-aminopropyl)poly-dimethylsiloxane, provided that  $a/(a+b) \geq 0.6$ ,  $b/(a+b) \leq 0.4$ , and  $0.05 \leq e/(c+d+e) \leq 0.5$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172714

(23)

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>*</sup> C 0 9 J 7/00 C 0 8 G 73/10 C 0 8 J 5/12 C 0 9 J 179/08	般別記号 J HK NTF J GE	府内整理番号 6770-4 J 9285-4 J 9267-4 F 9285-4 J	F I	技術表示箇所
---	-----------------------------	--	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-325017	(71)出願人 住友ペークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22)出願日 平成4年(1992)12月4日	(72)発明者 吉田 達弘 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ペークライト株式会社内
	(72)発明者 奥川 良隆 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ペークライト株式会社内
	(72)発明者 鈴木 敏夫 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ペークライト株式会社内

## (54)【発明の名称】 フィルム接着剤およびその製造方法

## (57)【要約】 (修正有)

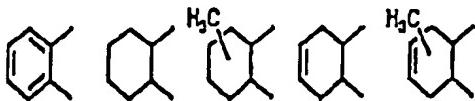
【構成】 4,4'-オキシジタル酸二無水物aモルと、  
3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,  
3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物bモ  
ルを酸成分とし、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フ  
エニル)プロパンcモルと、1,3-ビス(3-アミノフェノキ  
シ)ベンゼンとジメチルフェニレンジアミンdモルと、  
a,ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン  
eモルとをアミン成分とし、a、b、c、d、eのモル  
比がa/(a+b)≥0.6、b/(a+b)≤0.4、か  
つ0.05≤e/(c+d+e)≤0.5の割合で両成分  
を反応させたポリイミド樹脂および/または分子末端を  
酸無水物または芳香族アミンでエンドキャップ有機溶剤  
に可溶なポリイミド樹脂を主としたフィルム接着剤。

【効果】 低吸水性と耐熱性と接着作業性を両立させた  
信頼性高く、加熱時に発生するガス成分が極めて低いた  
め、マイクロエレクトロニクス材料等利用価値が高い。

## 【特許請求の範囲】

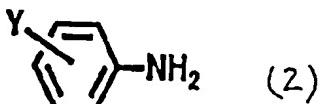
【請求項1】 4,4'-オキシジフタル酸二無水物aモルと、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類または2種類のテトラカルボン酸二無水物bモルを酸成分とし、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンcモルと、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとジメチルフェニレンジアミンの群から選ばれた1種類または2種類のジアミンdモルと、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシリカサンeモルとをアミン成分とするポリイミド樹脂の分子末端を、一般式(1)で表される酸無水物fモルまたは一般式(2)で表される芳香族アミンgモルでエンドキャップし、a、b、c、d、e、f、gのモル比が  
 $a / (a + b + 0.5f) \geq 0.6$ ,  $b / (a + b + 0.5f) \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq f / (a + b + 0.5f) \leq 0.05$ ,  $0.01 \leq g / (c + d + e + 0.5g) \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq e / (c + d + e + 0.5g) \leq 0.5$ かつfまたはgのどちらか一方は0である割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめた有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤。

【請求項2】 4,4'-オキシジフタル酸二無水物aモルと、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類または2種類のテトラカルボン酸二無水物bモルを酸成分とし、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンcモルと、1,3-ビス(3-ア



のうちから選ばれた少なくとも1種類の基)

【化3】



(式中、Yは水素原子、あるいはメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、もしくはフェノキシ基のうちから選ばれた少なくとも1種類の基)

【請求項3】 ポリアミック酸を有機溶剤中で加熱脱水してイミド閉環反応を完結させたポリイミド樹脂の有機溶剤溶液を支持体の片面又は両面に流延成形する請求項1または請求項2記載のフィルム接着剤の製造方法。

【請求項4】 沸点が180°C以下である有機溶剤を使用して支持体の上に流延成形、乾燥後、支持体から剥離して得る請求項1または請求項2記載のフィルム接着剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

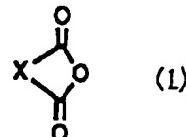
## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低吸水性と耐熱性に優れたエレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着力が優れ、低温短時間で接着可能なフィルム接着剤とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

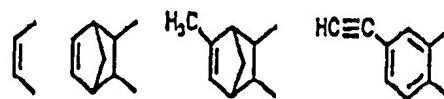
ミノフェノキシ)ベンゼンとジメチルフェニレンジアミンの群から選ばれた1種類または2種類のジアミンdモルと、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシリカサンeモルとをアミン成分とするポリイミド樹脂の分子末端を、一般式(1)で表される酸無水物fモルまたは一般式(2)で表される芳香族アミンgモルでエンドキャップし、a、b、c、d、e、f、gのモル比が  
 $a / (a + b + 0.5f) \geq 0.6$ ,  $b / (a + b + 0.5f) \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq f / (a + b + 0.5f) \leq 0.05$ ,  $0.01 \leq g / (c + d + e + 0.5g) \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq e / (c + d + e + 0.5g) \leq 0.5$ かつfまたはgのどちらか一方は0である割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめた有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を主たる構成成分とするフィルム接着剤。

【化1】



(式中、Xは

【化2】



【従来の技術】 近年、半導体チップが高機能大容量化によって大型化する一方、パッケージの大きさはプリント回路設計上の制約、電子機器小型化の要求などから従来と変わらない、あるいはむしろ小さな外形を要求されている。この傾向に対応して半導体チップの高密度化と高密度実装に対応した新しい実装方式が幾つか提案されている。一つはメモリー素子に提案されているダイ・パッドのないリードフレームの上にチップを載せるCOF(チップ・オン・リード)構造とその発展形であるチップの上にリードを載せるLOC(リード・オン・チップ)構造である。一方論理素子には電源、グランドを別フレームにし、さらに放熱のための金属プレートを多層化した多層リードフレーム構造がある。これらによるとチップ内配線やワイヤー・ボンディングの合理化、配線短縮による信号高速化、消費電力の増大に伴って発生する熱の放散等と素子サイズの小型化を図ることができる。

【0003】 この新しい実装形態では、半導体チップとリードフレーム、リードフレームとプレート、リードフレーム同士など同種異種材質の接着界面が存在し、その接着信頼性が素子の信頼性に非常に大きな影響を与える。素子組立作業時の工程温度に耐える信頼性は勿論のこと、吸湿時、湿熱時などの接着信頼性である。さらに接着作業性も重要な項目である。

【0004】 従来、これらの接着にはペースト状の接着

剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが使用されていた。エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴムーフェノール樹脂系の熱硬化性樹脂が接着剤として使用されているが、イオン性不純物が多い、加熱硬化に高温長時間を必要とし生産性が悪い、加熱硬化時に多量の揮発分が発生しリードを汚染する、吸湿性が高い、など高信頼性接着剤としての要求を満たしているとは言い難く、満足できる材料が見当らない。新しい実装形態に適した接着剤の開発が求められている。

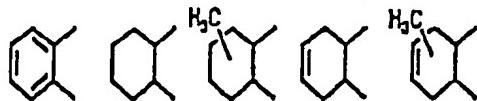
## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温短時間で接着可能な低吸水性と耐熱性に優れたフィルム接着剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂が上記課題を解決することを見出し、本発明に到達したものである。

## 【0006】

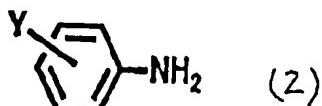
【課題を解決するための手段】本発明は、特定構造のポリイミド樹脂を接着剤の主成分とするフィルム接着剤、およびその製造法に関する。

【0007】本発明のポリイミド樹脂は、4,4'-オキシジフタル酸二無水物aモルと、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3',4,4'-ベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物の群から選ばれた1種類または2種類のテトラカルボン酸二無水物bモルを酸成分とし、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパ

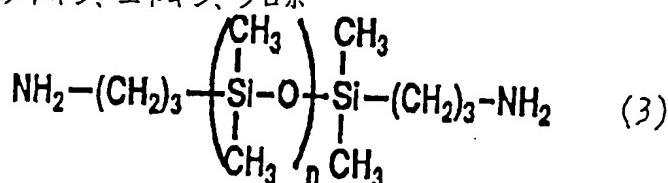


(うちから選ばれた少なくとも1種類の基)

## 【化3】



(式中、Yは水素原子、あるいはメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、プロポ



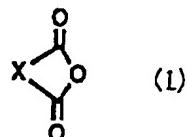
【0009】酸成分の主要な構成成分である4,4'-オキシジフタル酸二無水物の量比は、得られるポリイミド樹脂の溶解性に極めて重要で、上記の範囲内にないと低沸点溶剤に溶解するという本発明の特徴が失われる。

【0010】式(3)で表される $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンはn=0~10が好ましく、特にnの値が4~10の範囲が、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。またn=0と上記n=4~10のものをブレンドして用いることは特に接着性を重視する用途では好ましい。

cモルと、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンとジメチルフェニレンジアミンの群から選ばれた1種類または2種類のジアミンdモルと、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンeモルとをアミン成分とし、a、b、c、d、eのモル比がa/(a+b)≥0.6、b/(a+b)≤0.4、かつ0.05≤e/(c+d+e)≤0.5の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめた有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂であり、および該ポリイミド樹脂の分子末端を一般式

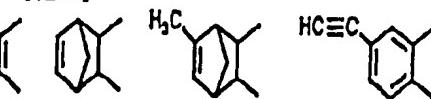
(1)で表される酸無水物fモルまたは式(2)で表される芳香族アミンgモルでエンドキャップし、a、b、c、d、e、f、gのモル比がa/(a+b+0.5f)≥0.6、b/(a+b+0.5f)≤0.4、0.01≤f/(a+b+0.5f)≤0.05、0.01≤g/(c+d+e+0.5g)≤0.05、0.05≤e/(c+d+e+0.5g)≤0.5かつfまたはgのどちらか一方は0である割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめた有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂である。

## 【化1】



(式中、Xは

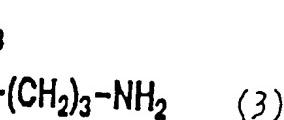
## 【化2】



キシ、ブトキシ、もしくはフェノキシ基のうちから選ばれた少なくとも1種類の基)

【0008】本発明のポリイミド樹脂を得るために用いる $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンは式(3)で表わされるものである。

## 【化4】



【0011】またその他ポリイミドの製造に用いられる酸無水物やジアミン、例えば、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、無水ビロメリット酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAPPF)、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン(BAPF)、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルфон(BAPS)、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルfon(BAPSM)などを特性を損わない範囲で少量添加することは可能であ

る。

【0012】各成分の量比は上記範囲内にあることが重要で、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシリコンが全アミン成分の5モル%より少ないと低吸湿性の特徴が現れず、50モル%を越えるとガラス転移温度が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンのモル比に関しては、全アミン成分の10モル%から90モル%の範囲であることが好ましく、上記の範囲を越えると溶解性や耐熱性に問題が生じる。

【0013】ジメチルフェニレンジアミンを添加することにより、低沸点溶剤への溶解性を低下させずに耐熱性を向上させることができる。ジメチルフェニレンジアミンとしては、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミンが好ましい。また接着剤用途として低温接着が要求される時は、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを加えることができる。

【0014】ポリイミド樹脂の分子末端をエンドキャップし分子量をコントロールすることにより、被着材との接着に適した溶融粘度を得ることができ、濡れ性を向上させ接着力を高めることができる。エンドキャップ剤である酸無水物、あるいは芳香族アミンの量比については上記範囲内にあることが重要で、1モル%未満では分子量が高くなりすぎて、低沸点溶剤に溶けなくなる場合があり、また接着性を重視する用途では溶融粘度の増加により濡れ性が悪くなり好ましくない。また5モル%を越えると分子量が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。

【0015】エンドキャップ剤としては、一般式(1)で表される酸無水物及び一般式(2)で表される芳香族アミンが挙げられる。酸無水物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸など、芳香族アミンとしては、p-メチルアニリン、p-メトキシアニリン、p-フェノキシアニリンなどが用いられる。

【0016】重縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマーの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためにには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸成分とアミン成分の当量比rが

$$0.900 \leq r \leq 1.06 \quad \text{より好ましくは、 } 0.975 \leq r \leq 1.06$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、r = [全酸成分の当量数] / [全アミン成分の当量数] である。rが0.900未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また1.06を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

【0017】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの

反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA C)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジグライム、シクロヘキサン、1,4-ジオキサンなどである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミック酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0018】このようにして得たポリアミック酸溶液を、続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク(Dean-Stark)管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 $\beta$ -ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0019】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0020】本発明では得られたポリイミド溶液は塗布用ワニスとしてそのまま使用することができる。また、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析させて未反応モノマーを取り除いて精製し、乾燥して固体のポリイミド樹脂として使用することもできる。高温工程を嫌う用途や特に不純物や異物が問題になる用途では、再び有機溶剤に溶解して濾過精製ワニスとすることが好ましい。この時使用する溶剤は加工作業性を考え、沸点の低い溶剤を選択することが可能である。

【0021】本発明のポリイミド樹脂では、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサンを、エーテル系溶剤として、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを沸点200°C以下の低沸点溶剤として使用することができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもでき

る。イミド化率が低いと接着時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成できる条件であることが必要である。

【0022】本発明では得られたポリイミド溶液はそのまま支持体に塗布しても良いが、該ポリイミド溶液を貯蔵媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマーを取り除いて精製することが好ましい。精製、濾過、乾燥したポリイミド樹脂は再び有機溶剤に溶解してワニスとする。この時使用する溶剤は反応溶媒と同じでも良いが、塗布乾燥工程の作業性を考え沸点の低い、好ましくは沸点が180℃以下の溶剤を選択することが好ましい。180℃以下の溶剤として、本発明ではケトン系溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルインブチルケトン、シクロペントナノン、シクロヘキサン等を、エーテル系溶剤として1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。アミド系溶剤のN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドは沸点180℃以下で本発明のポリイミド樹脂を良く溶解するが、ポリイミドとの相互作用が強く乾燥には250℃以上の高温を必要とすること、また吸湿性が高いためワニス塗布時にフィルムが白化することでその使用は好ましくない。

【0023】ポリイミド樹脂ワニスには表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を調節するために均一に溶解する範囲で芳香族炭化水素系溶剤を使用することもできる。フィルム接着剤とするには、ポリイミド樹脂ワニスを流延成形してフィルム状にし、フィルム単体あるいはフィルム支持体と一体にして使用する。

【0024】ポリイミド樹脂ワニスの流延成形は、フローコーター、ロールコーティングなどの塗布設備と熱風乾燥炉を組み合わせた装置などを用いることができる。ポリイミド樹脂ワニスを支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。フィルム単体として使用する場合は、支持体より剥離し、支持体を一体で使用する場合は、支持体の片面又は両面に付けたまま使用する。本発明のフィルム接着剤の使用方法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

#### 【0025】

**【作用】**本発明のフィルム接着剤は、低沸点の有機溶剤に可溶である特定構造の完全にイミド化されたポリイミド樹脂を主たる構成成分とする特徴とする。接着剤のポリイミド樹脂は再沈精製することによって極めて低いイオン性不純物レベルを達成できると共に、低沸点

の溶剤を使用しイミド化していることを合わせて加熱時の発生ガスをほぼ完全に無くすことができる。

【0026】また、低吸水性と耐熱性に優れ、化学反応を伴う熱硬化性接着剤に比べると極めて短時間に接着可能である。テープ状に加工することにより、接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものにすることができる。以下実施例で本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0027】

##### 【実施例】

(実施例1) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したNMP755gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP)77.9978g(0.190モル)、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン(DPX)10.8957g(0.080モル)、 $\alpha$ , $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APPS)100.4400g(平均分子量837、0.120モル)を投入し、系を60℃に加熱し、均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、4,4'-オキシジフタル酸二無水物74.4533g(0.240モル)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物47.0752g(0.160モル)を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。その後p-フェノキシアニリン(PPA)3.7046g(0.020モル)を加え、さらに1時間攪拌を続けた。

【0028】その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にトルエン188gを添加した。油浴に代えて系を175℃に加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなつた。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入し、ポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥し溶剤を除き、284.99g(収率90.6%)の固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6μmの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06μmの吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確かめられた。この時の酸、アミンのモル比は、それぞれa/(a+b)=0.6、b/(a+b)=0.4、e/(c+d+e+0.5g)=0.3である。

【0029】このようにして得たポリイミド樹脂をシクロヘキサン/トルエン(90/10w/w%)に溶解し、固形分25%のポリイミド樹脂ワニスを調製した。このワニスをリバースロールコーティングでポリイミドフィルム(商品名ユーピレックスSGA、厚み50μm、宇部興産(株)製)の片面に塗布し、接着剤層の厚みが30μmの接着テープを得た。乾燥温度は最高185℃で乾燥時間6分

であった。この接着テープを35 $\mu\text{m}$ 銅箔に熱プレスして試験片を作製した。銅箔の処理面に250°C 2秒間熱圧着し、圧を開放後250°Cで30秒間アニールした。接着面にかかる圧力は、ゲージ圧力と接着面積から計算の結果4k gf/cm<sup>2</sup>であった。この試験片の180度ピール強度は2.75 kgf/cmであり、優れた接着力を示した。破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。

【0030】(実施例2) 実施例1のワニスを二軸延伸ポリエステルフィルム(商品名ダイヤホイル、厚さ50 $\mu\text{m}$ 、三菱レーヨン(株)製)に塗布し、乾燥温度は最高18

5°Cで乾燥時間6分であった。乾燥後ポリエステルフィルムから剥離し、30 $\mu\text{m}$ 厚みの支持体なしの単層フィルムを得た。剥離は容易で特に支障はなかった。実施例1と同様に銅箔光沢面に接着した結果を表1に示す。

【0031】(実施例3~5) 実施例1と同様にして反応して可溶性ポリイミド樹脂を得た。これらのポリイミド樹脂について得られた評価結果を第1表に示す。いずれも接着テープとして優れた性能を持つことが分かる。

### 【0032】

#### 【表1】

第1表

項目			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
配合	酸成分	ODPA	60	60	80	80	100	
		B PDA	40	40			-	
		BTDA			19	19		
		PA			2	2		
アミン成分	アミン成分	BAPP	47.5	47.5	40	40	70	
		APB			20	20	15	
		DPX	20	20	20	20		
		APPS	30	30	20	20	15	
		PPA	5	5				
酸/アミン当量比 r			1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
ワニス溶媒組成			シロヘキサン	シロヘキサン	シロヘキサン	シロヘキサン	シロヘキサン	
フィルム乾燥条件		最高温度 °C	180	180	180	180	180	
時間 min			6	6	6	6	6	
テープ構成	基材		ユーティラス	なし	ユーティラス	なし	なし	
	厚み $\mu\text{m}$		50/30	30	50/30	30	30	
テープ物性値	条件	単位						
吸水率	HH-168処理	%	0.65	0.31	0.59	0.34	0.25	
発生ガス	GC-MS法	ppm	189	210	176	194	210	
発生水分	カルボフィルター法	%	0.58	0.28	0.47	0.31	0.29	
接着条件	温度	°C	250	250	250	250	250	
	時間	秒	2 / 30	2 / 30	2 / 30	2 / 30	2 / 30	
	圧力	kgf/cm <sup>2</sup>	4 / 0	4 / 0	4 / 0	4 / 0	4 / 0	
被着体			銅	銅	銅	銅	銅	
引き剥し強さ	180° ピール	kgf/cm	2.75	3.14	2.83	2.97	2.70	

【0033】なお、第1表で、ODPAは4,4'-オキシ

ジタル酸二無水物を、BPDAは3,3',4,4'-ビフェニ

ルテトラカルボン酸二無水物を、B T D Aは4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、P Aは無水タル酸を、B A P Pは2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンを、A P Bは1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを、D P Xは2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミンを、A P P Sは $\alpha$ , $\omega$ -ビス(3-アミノブロビル)ポリジメチルシロキサンを、P P Aはp-フェノキシアニリンをそれぞれ略記したものである。

**【0034】**また、配合の数値はそれぞれの成分中の配合当量比であり、吸水率は85°C 85% R Hの環境下で168時間放置(HH-168処理)後の飽和吸水率を、発生ガス、発生水分は250°Cで15分間加熱した時に発生するガスをGC-MS法で、水分はカール・フィッシャー法でそれぞれ定量した値を示す。溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。

**【0035】**(比較例1) 第2表の配合に従って、実施例1と同条件で反応し、ポリイミド樹脂を得た。この樹脂をシクロヘキサンに溶解しようとしたが、膨潤ゲル状態となり、完全に溶解することができなかった。また、DMF、DMAcに対しても同様の状態となり、樹

脂ワニスを調製することができなかった。そこでNMPに溶解してワニスを調製し、ポリイミド樹脂に塗工しテープとした。乾燥温度180°Cでは30分加熱しても熱重量分析で200~250°Cで約5.8%の重量減少が認められた。これは残存溶媒のNMPが蒸発することによる。250°C 30分の乾燥で熱重量減少が認められなくなったが、樹脂のガラス転移温度を大きく越えるため、両面塗工テープを作ることは不可能であった。

**【0036】**(比較例2) 比較例1のワニスを実施例2と同様にポリエスチルフィルムに塗工して支持体なしのフィルムを作成しようとしたが、200°Cを越える温度では支持体のポリエスチルフィルムが収縮して不可能であり、200°C以下の乾燥温度では溶媒のNMPをとばすことができず、これもフィルムを作ることができなかつた。

**【0037】**(比較例3~4) 実施例1と同様に反応し、得られたポリイミド樹脂について評価した結果を第2表に示す。

**【0038】**

【表2】

第2表

項目			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
配合 酸成分	ODPA	ODPA	40	40		80	
		BPDA	60	60	80		
		BTDA			20	20	
	アミン 成分	BAPP	65	65	60	50	
		APB	20	20		20	
		PPDA			20	30	
		APPS	15	15	20		
酸/アミン当量比 r			1.00	1.00	1.00	0.98	
ワニス溶媒組成			NMP	NMP	不溶	不溶	
フィルム乾燥条件		最高温度 °C	250	200			
時間 min			30	30			
テープ構成	基材		ヨーピュラクス	なし			
	厚み μm		50/20	20			
テープ物性値	条件	単位					
吸水率	BB-168処理	%	0.68	0.41			
発生ガス	GC-MS法	ppm	305	486			
発生水分	カルボフィッシャー法	%	0.57	0.43			
接着条件	温度	°C	250	250			
	時間	秒	2 / 30	2 / 30			
	圧力	kgf/cm <sup>2</sup>	4 / 0	4 / 0			
被着体			銅	銅			
引き剥し強さ	180° t-N	kgf/cm	0.87	(発泡)			

【0039】なお、第2表においてPMDAは無水ピロメリット酸を、PPDAはp-フェニレンジアミンを略記したものを示す。

【0040】以上の実施例から本発明により、有機溶剤に可溶で耐熱性と低吸湿性に優れたポリイミド樹脂が得られることが示される。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、低吸水性と耐熱性と接着性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。特に、不純物レベルが低く、加熱時に発生するガス成分が極めて低いため、マイクロエレクトロニクス材料、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】式(3)で表される $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンはn=1~10が好ましく、特にnの値が4~10の範囲が、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。またn=1と上記n=4~10のものをブレンドして用いることは特に接着性を重視する用途では好ましい。